

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

Best Available Copy

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

**page 1/2**



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 300301

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>27 MARS 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS B</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0203877</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>27 MARS 2002</b> PAR L'INPI		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  CABINET LAVOIX 2, Place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>BFF 02/0137</b>		<b>R 01035 G1</b>	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Composition polyisocyanate de faible viscosité possédant une fonctionnalité élevée et procédé de préparation.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale  Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		RHODIA CHIMIE   Société Anonyme _____ _____	
Adresse Rue Code postal et ville Pays		26 Quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX FRANCE Française	
Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)			

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE

LIEU

27 MARS 2002

75 INPI PARIS B

N° D'ENREGISTREMENT

0203677

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 300301

Vos références pour ce dossier :  
(facultatif)

BFF 02/0137

**6 MANDATAIRE**

Nom

Prénom

Cabinet ou Société

CABINET LAVOIX

N° de pouvoir permanent et/ou  
de lien contractuel

Adresse

Rue

2 Place d'Estienne d'Orves

Code postal et ville

75441 PARIS CEDEX 09

N° de téléphone (facultatif)

01 53 20 14 20

N° de télécopie (facultatif)

01 48 74 54 56

Adresse électronique (facultatif)

brevets@cabinet-lavoix.com

**7 INVENTEUR(S)**

Les inventeurs sont les demandeurs

☐ Oui

☒ Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)

Établissement immédiat  
ou établissement différé

☒

☐

Paiement échelonné de la redevance

Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques

☐ Oui

☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX  
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

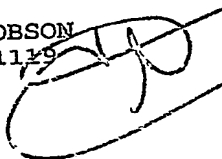
☐ Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)

☐ Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):

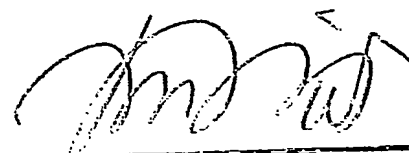
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,  
indiquez le nombre de pages jointes

**10 SIGNATURE DU DEMANDEUR  
OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

C. JACOBSON  
n° 92.1119



VISA DE LA PRÉFECTURE  
OU DE L'INPI



5 L'invention concerne une composition polyisocyanate éventuellement masquée de relativement faible viscosité possédant une fonctionnalité moyenne élevée d'au moins 3 ou plus.

10 L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition polyisocyanate de faible viscosité possédant une fonctionnalité moyenne élevée en groupes isocyanates.

15 Des compositions polyisocyanates masquées ou non possédant une fonctionnalité moyenne supérieure à 2 sont généralement obtenues par cyclotrimérisation catalytique de diisocyanates et contiennent des composés comprenant des groupes isocyanurates.

De telles compositions et procédés pour leur préparation sont décrits dans, par exemple, US 4,324,879 et US 4,412,073. Bien que ces compositions possèdent des propriétés remarquables, elles ont cependant une viscosité élevée qui nécessite leur dilution par des solvants organiques.

20 Une des solutions préconisées à cet effet est de stopper la réaction de cyclotrimérisation à un très faible degré de trimérisation pour augmenter la quantité de polyisocyanates monoisocyanurates et réduire la quantité de polyisocyanates isocyanurates possédant plus d'un cycle isocyanurate.

25 Ainsi, le brevet US 4,801,663 décrit un procédé de cyclotrimérisation d'1,6-hexaméthylène diisocyanate (HDI) dans lequel la trimérisation est arrêtée à un faible taux de transformation.

30 L'inconvénient d'un tel procédé est cependant une diminution importante du rendement global de la réaction qui nécessite d'éliminer du produit réactionnel final une quantité importante de monomères n'ayant pas réagi, ce qui a pour effet d'augmenter considérablement le coût du procédé.

Une autre solution proposée consiste à soumettre les monomères isocyanates à une réaction de cyclodimérisation avant, après ou pendant l'étape de cyclotrimérisation pour aboutir à une composition polyisocyanate possédant des

composés isocyanates à groupes isocyanurates et des composés isocyanates à groupes urétidinediones (1,3-diazétidine-2,4-diones), notamment des composés mono-urétidinediones.

5 L'inconvénient de ce procédé est toutefois une diminution de la fonctionnalité moyenne en groupes NCO du produit réactionnel en raison d'une proportion plus ou moins élevée de composés urétidinediones.

10 Une autre solution préconisée dans US 4,810,820 consiste à ajouter au mélange réactionnel un alcool avant, après ou pendant la réaction de trimérisation pour obtenir un mélange polyisocyanate comportant des groupes isocyanurates et des groupes allophanates.

15 Toutefois, comme précédemment, l'inconvénient de cette méthode réside en une diminution de la fonctionnalité de la composition polyisocyanate finale, notamment en raison de la présence d'allophanates « vrais », composés constitués de deux chaînes monomères d'isocyanates et d'une fonction allophanates, dont la fonctionnalité est de 2 dans le cas de diisocyanates, ou de polyallophanates.

20 Ainsi, un but de la présente invention est de fournir une composition polyisocyanate, éventuellement masquée, de viscosité réduite possédant une fonctionnalité élevée d'au moins 3, de préférence supérieure à 3, dans le cas où elle est obtenue par polycondensation de diisocyanates et une fonctionnalité plus élevée encore dans le cas de triisocyanates.

25 Un autre but de la présente invention est de fournir une composition polyisocyanate, éventuellement masquée, de viscosité réduite, possédant une teneur relativement faible en polyisocyanates mono-urétidinedione, et dont le taux de transformation des monomères de départ est supérieur à 35%.

30 Un autre but encore de la présente invention est de fournir une composition polyisocyanate éventuellement masquée de viscosité réduite possédant une teneur réduite en polyisocyanates comprenant des groupes isocyanurates, notamment de composés mono-isocyanurates, celle-ci étant avantageusement non supérieure à 45 %, de préférence non supérieure à 40 % en poids, par rapport au poids des isocyanates de la composition polyisocyanate.

Ces buts sont atteints grâce à la présente invention qui a pour objet une composition polyisocyanate ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à 3, avantageusement supérieure à 3,5, de préférence supérieure à 4, obtenue par polycondensation de monomères diisocyanates ou triisocyanates, comportant :

5 (a) de 0,5 à 30 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) de composés porteurs d'une seule fonction urétidinedione ayant une masse moléculaire au plus égale à deux fois la masse moléculaire moyenne des monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus élevée ;

10 (b) de 0,5 à 45 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) de composés porteurs d'une seule fonction isocyanurate et de masse moléculaire au plus égale à trois fois la masse moléculaire moyenne des monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus élevée ;

le rapport molaire de (a)/(b) étant compris entre 0,02 et 2, avantageusement entre 0,2 et 1,8, de préférence inférieur ou égal à 1,6,

15 (c) au moins 40 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) d'un mélange de composés polyisocyanates présentant une masse moléculaire au moins égale à trois fois la masse moléculaire moyenne des monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus petite et porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates, et

20 ledit mélange comportant

(i) des composés porteurs d'au moins deux fonctions isocyanurates,

(ii) des composés porteurs d'au moins deux fonctions urétidinediones,

25 (iii) des composés porteurs d'au moins une fonction isocyanurate et d'au moins une fonction urétidinedione, présentant une masse moléculaire supérieure à trois fois la masse moléculaire la plus élevée des composés isocyanates monomères ci-dessus,

30 ledit mélange présentant un rapport fonctions carbonyles appartenant à un cycle urétidinedione/fonctions carbonyles appartenant à un cycle isocyanurate + fonctions carbonyles appartenant à un cycle urétidinedione au moins égal à 4 % ;

d) de 0 à 25 % en masse par rapport à la masse des composants a), b), c), d) et e) de composés porteurs d'au moins une fonction isocyanate, différents de a), b) et c) ; et

e) de 0 à 10 % en masse par rapport à la masse des composants a), b), c), d) et e) d'impuretés.

Par "viscosité réduite" au sens de la présente invention, on entend que la viscosité est réduite d'au moins 10 %, avantageusement au moins 12 %, de préférence au moins 20 %, par rapport à une composition polyisocyanate connue obtenue par cyclotrimérisation de monomères de départ identiques et présentant la même fonctionnalité.

D'une manière générale, la composition polyisocyanate selon la présente invention présente une viscosité comprise entre environ 1 000 mPa.s et environ 50 000 mPa.s. pour un taux de transformation supérieur à 35 %, de préférence supérieur à 40 %. Par exemple, dans le cas où le monomère de départ est l'HDI, la viscosité d'une composition selon l'invention est généralement inférieure à 25 000 mPa.s, avantageusement inférieure à 20 000 mPa.s pour un taux de transformation de 37 % des fonctions isocyanates, mesuré par dosage à la dibutylamine.

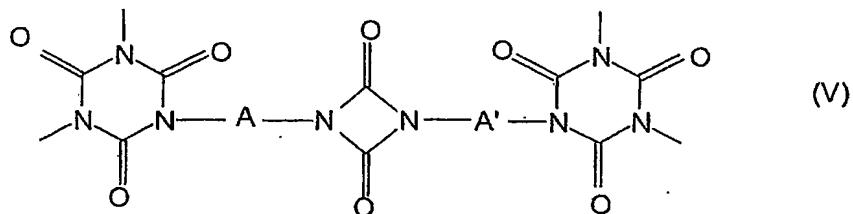
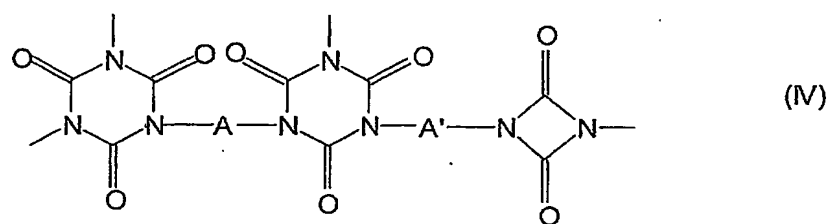
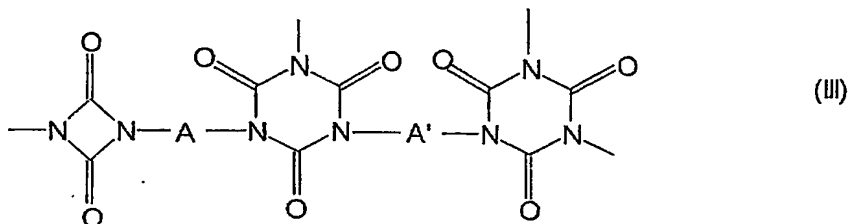
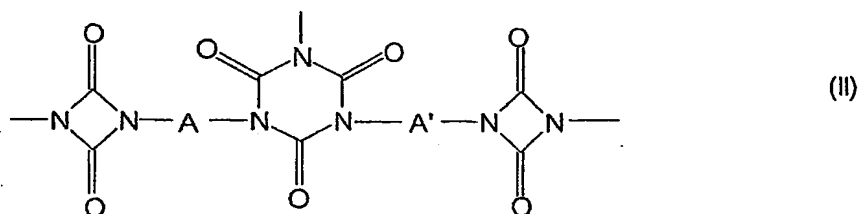
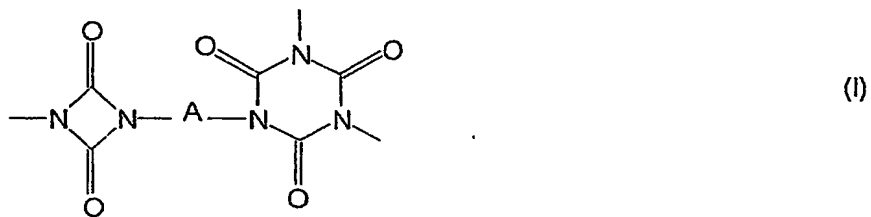
Le composant a) comprend les "composés mono-urétidinediones" qui sont le produit de condensation de deux molécules isocyanates monomères, également dénommés "dimères vrais" et représente avantageusement de 1 à 30 % en masse par rapport à la masse des composants a) + b) + c).

Le composant b) comprend les "composés mono-isocyanurates" qui sont le produit de condensation de trois molécules isocyanates monomères, également dénommés "trimères vrais", et représente de 5 à 40 % en masse par rapport à la masse des composants a) + b) + c).

Le mélange de composés c) comporte avantageusement :

- des composés polyisocyanates présentant deux cycles urétidinediones reliés par une chaîne hydrocarbonée ou plus ;
- des composés polyisocyanates présentant deux cycles isocyanurates reliés par une chaîne hydrocarbonée, ou plus.

Les composés comprenant au moins un cycle urétidinedione et au moins un cycle isocyanurate faisant partie du mélange c) comprennent avantageusement un groupe choisi parmi les formules (I) à (V) suivantes et leurs mélanges,



dans lesquels A et A' identiques ou différents représentent les restes d'un composé isocyanate monomère après enlèvement de deux fonctions isocyanates.



Avantageusement, A et A' identiques représentent une chaîne hydrocarbonée divalente comprenant des atomes de carbone et d'hydrogène exclusivement.

5 On préfère que la composition c) représente au moins 45 %  
avantageusement au moins 50 % en masse de la masse des composants a) + b) + c).

10 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le composant d) représente au plus 10 % en masse de la masse totale des composants a) + b) + c) + d) + e) et/ou le composant f) représente au plus 5 % en masse de la masse des composants a) + b) + c) + d) + e).

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le composant e) représente au plus 5 % en masse par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c) + d) + e).

15 Le composant e) consiste, de manière générale, en résidus de catalyseurs de polycondensation et/ou en produits de polycondensation des monomères isocyanates de départ.

20 Le composant d) comprend ledit ou lesdits monomères isocyanates de départ qui représentent avantageusement au plus 2 %, de préférence au plus 1 % en masse de la masse totale des composants de la masse totale de a) + b) + c) + d) + e).

25 La composition d) comprend également des composés isocyanates avantageusement monomères, éventuellement ajoutés après la réaction de polycondensation des monomères diisocyanates, tels que des isocyanates ou triisocyanates de faible poids moléculaire (au plus 500), par exemple un lysine triisocyanate.

30 L'invention a également pour objet une composition telle que définie précédemment comportant en outre une quantité d'au plus 200 %, avantageusement au plus 100 % de préférence au plus 50 % en masse par rapport aux composants a), b), c), d) et e) d'un solvant organique ou mélange de solvants organiques.

Le solvant ou le mélange de solvants organiques est généralement liquide à température ambiante, ne comporte pas de fonction isocyanate, et ne comporte pas de fonction susceptible de réagir avec la fonction isocyanate, a un point d'ébullition d'au plus 300°C, avantageusement 250°C, de préférence au plus

200°C et est miscible avec les composants a), b), c) et d). Il est également avisé que le point de fusion dudit solvant (par solvant, on entend aussi les mélanges de solvant) soit au plus égal à l'ambiante, avantageusement à 0°C ; dans le cas des mélanges, les points de fusion ne sont pas francs (à l'exception bien entendu des eutectiques) et dans ce cas les valeurs ci-dessus se réfèrent au point de fusion finissante.

L'invention a également pour objet une composition polyisocyanate telle que définie ci-dessus comprenant de 1 à 100 %, avantageusement de 10 à 100 % des groupes NCO présents dans la composition ayant réagi avec un composé à hydrogène mobile. Certains des composés à hydrogène mobile sont appelés « agents masquants » dans la mesure où ils peuvent conduire à la restauration de la fonction isocyanate par un processus thermique ou physico-chimique. En général ces agents masquants restaurent la fonction isocyanate entre 50 et 200°C pendant un temps compris entre 5 minutes et une heure.

De façon préférée, les composés polyisocyanates de la composition de l'invention sont le produit de condensation de deux, trois ou plus de trois molécules isocyanates, porteurs de deux ou trois fonctions isocyanates, désignés dans la présente description par diisocyanates ou triisocyanates monomères.

Il peut s'agir de monomères isocyanates à squelette hydrocarboné exclusivement de nature aliphatique, linéaire, ramifiés ou cycliques ou d'isocyanates aromatiques.

On peut citer en particulier comme monomère aliphatique linéaire l'hexaméthylènediisocyanate (HDI).

On peut citer également les monomères aliphatiques dont le squelette hydrocarboné est ramifié mais dont les fonctions isocyanates sont portées par des atomes de carbone primaire, par exemple le 2-méthylpentane diisocyanate.

On peut encore citer les monomères dont au moins une fonction isocyanate est en position cycloaliphatique, secondaire, tertiaire ou néopentylique.

Il s'agit notamment des monomères dans lesquels la fonction isocyanate est portée par un atome de carbone cycloaliphatique, secondaire, tertiaire ou néopentylique, en particulier les isocyanates cycloaliphatiques. Ces monomères sont tels qu'au moins l'une avantageusement des deux fonctions isocyanates est distante du cycle le plus proche d'au plus un carbone et, de

préférence, est reliée directement à lui. En outre, ces monomères cycloaliphatiques présentent avantageusement au moins une, de préférence deux fonctions isocyanates choisies parmi les fonctions isocyanates secondaire, tertiaire ou néopentylique.

5 On peut citer à titre d'exemple les monomères suivants :

- les composés correspondant à l'hydrogénation du ou des noyaux aromatiques porteurs des fonctions isocyanates de monomères d'isocyanates aromatiques et notamment du TDI (toluènediisocyanate) et des diisocyanato-biphényles, le composé connu sous le sigle H<sub>12</sub>MDI (4,4' bis-  
10 (isocyanatocyclohexyl)méthane), les divers BIC [Bis(isocyanatométhylcyclohexane)] et les cyclohexyldiisocyanates éventuellement substitués ;

et surtout

- le norbornanediisocyanate, souvent désigné par son sigle NBDI ;  
- l'isophoronediiisocyanate, ou IPDI, ou plus précisément  
15 3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylisocyanate.

Comme monomères aromatiques, on peut citer les :

- 2,4- ou 2,6- toluène diisocyanate (TDI) ;  
- 2,6-(4,4'-diphénylméthane)diisocyanate (MDI) ;  
- 1,5-naphtalène diisocyanate (NDI) ;  
20 - para-phénylène diisocyanate (PPDI).

On préfère les monomères isocyanates aliphatiques y compris cycloaliphatiques, les préférés étant les aliphatiques comportant des enchaînements polyméthylène. Par monomère isocyanate aliphatique, on entend des monomères dont au moins une fonction isocyanate est rattachée à un atome de carbone d'hybridation sp<sup>3</sup>, avantageusement deux fonctions isocyanates, de préférence  
25 toutes les fonctions isocyanates sont rattachées à des atomes de carbone d'hybridation sp<sup>3</sup>.

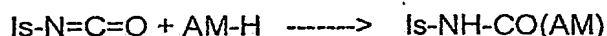
Les monomères isocyanates de départ de faible masse moléculaire  
30 tels que définis ci-dessus ont généralement une teneur en groupes isocyanates d'au moins 12 %, de préférence au moins 15 %, de préférence au moins 20 %, exprimé en poids de NCO par rapport au poids total d'isocyanate.

Les monomères de départ peuvent également être des produits d'oligomérisation d'isocyanates de faible masse moléculaire tels que définis ci-

dessus, ces produits d'oligomérisation étant porteurs de fonctions isocyanates masquées ou non.

Le groupe masquant est la résultante de la réaction d'un composé ayant au moins un atome d'hydrogène réactif avec la fonction isocyanate des polyisocyanates tels que définis ci-dessus.

L'agent masquant, qui peut être un mélange d'agents masquants, est tel que la réaction de masquage puisse s'écrire :



où AM-H représente l'agent masquant ;

où AM- représente le groupe masquant ;

où Is est le reste porteur de la fonction isocyanate considérée.

Ledit agent masquant présente au moins une fonction portant un hydrogène mobile, ou plus exactement réactif, fonction pour laquelle on peut définir un pKa lequel correspond, soit à l'ionisation d'un acide, y compris l'hydrogène des fonctions, phénols et alcools, soit à l'acide associé d'une base, en général azotée. Le pKa de la fonction présentant des hydrogènes est au moins égal à 4, avantageusement à 5, de préférence à 6 et est au plus égal à 14, avantageusement à 13, de préférence à 12, et de manière plus préférée à 10, une exception devant être faite pour les lactames dont le pKa est supérieur à ces valeurs et qui constituent des agents masquants néanmoins acceptables bien que non préférés pour l'invention.

Avantageusement, l'agent masquant ne comporte qu'un seul hydrogène mobile.

À titre d'exemples non limitatifs, des agents de masquage selon l'invention, on peut citer les dérivés de l'hydroxylamine tels que l'hydroxysuccinimide et les oximes telles tel que la méthyléthylcétoxime ou le pyruvate oxime, les dérivés des phénols ou assimilés, les dérivés des amides tels les imides et les lactames, ainsi que les malonates ou cétoesters et les hydroxamates.

On peut également citer les groupes hétérocycliques azotés comprenant 2 à 9 atomes de carbone et, outre l'atome d'azote, de 1 à 3 autres hétéroatomes choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre. Ces groupes sont par exemple choisis parmi les groupes pyrolyle, 2H-pyrrolyle, imidazolyle, pyrimidinyle, pyridazinyle, pyrazinyle, pyrimidinyle, pyridazinyle, indolizinyle, iso-indolyle, indolyle, indozolyle, purinyle, quinolizinyle, isoquinolyle, pyrazolidinyle, imidazolidinyle et

triazolyle. On préfère en particulier les hétérocycles comportant de 2 à 4 atomes de carbone et de 1 à 3 atomes d'azote, tels les groupes pyrazolyle, imidazolyle et triazolyle, ces groupes étant éventuellement substitués par un à trois substituants choisis parmi NH<sub>2</sub>, NH(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), N-(dialkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), OH, SH, CF<sub>3</sub>, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cycloalkyle en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, notamment phényle, aralkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ayant de 5 à 12 atomes de carbone dans le groupe aryle, notamment benzyle ou alkaryle en C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> ayant de 5 à 12 atomes de carbone dans le groupe aryle.

Particulièrement préférés sont les groupes 1,2,3-triazolyle ou 1,2,4-triazolyle, ou 3,5-diméthyl-pyrazolyle.

Pour la détermination des pKa, on pourra se reporter à "The determination of ionization constants, a laboratory manual, A. Albert of E.P. Serjeant ; Chapman and Hall Ltd, London".

Pour la liste des agents masquants, on pourra se reporter à Z. Wicks (*Prog. Org. Chem.*, (1975), 3, 73 et *Prog. Org. Chem.*, (1989), 9, 7) et Petersen (Justus Liebig, *Annalen der Chemie*, 562, 205, (1949).

Le solvant organique est avantageusement choisi parmi :

- les hydrocarbures aromatiques, notamment le toluène, le xylène, le Solvesso® ;

- les esters, comme l'acétate de n-butyle, l'adipate de diméthyle, le glutarate de méthyle, ou leurs mélanges ;

- les esters éthers comme l'acétate de méthoxypropyle ;

- les éthers comme le butylglycol éther ;

- les cétones, comme la méthyl-isobutyl cétone ;

- les solvants fluorés comme le trifluorométhylbenzène.

La composition polyisocyanate selon l'invention peut être obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes :

i) on prépare un milieu réactionnel de départ comprenant le(s) isocyanate(s) monomère(s) de départ, et éventuellement d'autres monomères réactifs avec la fonction isocyanate ;

ii) on fait réagir le milieu réactionnel de départ en présence d'un catalyseur de dimérisation, éventuellement en chauffant le milieu réactionnel à une température d'au moins 40°C ;

iii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

5 iv) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue l'étape ii) jusqu'à un taux de transformation d'au moins 35 %, avantageusement d'au moins 40 % des monomères isocyanates présents dans le milieu réactionnel initial.

10 Le taux de monomères résiduel est mesuré par dosage après séparation du mélange polyisocyanate sur une colonne séparative de type chromatographie de filtration sur gel dans un solvant tel que dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ou tétrahydrofurane (THF). La méthode de détection est l'infrarouge en mesurant la bande NCO à  $2\,250\text{ cm}^{-1}$ , après étalonnage avec un monomère de concentration connue.

15 En variante, la composition polyisocyanate selon l'invention peut également être obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes :

i) on prépare un milieu réactionnel de départ comprenant le(s) isocyanate(s) monomère(s) de départ, et éventuellement d'autres monomères réactifs avec la fonction isocyanate ;

20 ii) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

iii) on fait réagir le milieu réactionnel de départ en présence d'un catalyseur de dimérisation, éventuellement en chauffant le milieu réactionnel à une température d'au moins  $40^\circ\text{C}$  ;

25 iv) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue l'étape iii) jusqu'à un taux de transformation d'au moins 35 %, avantageusement d'au moins 40 % des monomères isocyanates présentes dans le milieu réactionnel initial.

30 La réaction peut être effectuée en l'absence ou en présence d'un solvant. On préfère généralement le réaliser en l'absence de solvant.

On peut également, conformément au procédé de l'invention, préparer la composition polyisocyanate de manière continue, en soutirant les

monomères de départ n'ayant pas réagi et en les recyclant vers l'étape de polycondensation.

Les composés a), b) et c) selon l'invention peuvent être obtenus à partir d'un seul monomère ou mélange de monomères différents.

5

La réaction de formation des composés urétidinediones peut être réalisée par voie catalytique exclusivement, en l'absence de chauffage. Cette dimérisation catalytique en l'absence chauffage est un des modes avantageux selon la présente invention. Ces catalyseurs spécifiques sont ceux qui sont connus de l'homme du métier pour donner des urétidinediones à partir de fonctions isocyanates, et ce, avec peu de, ou aucun autre type de condensation (notamment formation d'isocyanurate). Quelques exemples paradigmatiques de tels catalyseurs spécifiques de la dimérisation sont donnés ci après.

10

Ainsi, les catalyseurs spécifiques de dimérisation sont ceux qui sont connus de l'homme du métier pour former des groupements urétidinediones à partir de fonctions isocyanates et sont choisis parmi les composés de type tris-(N,N-dialkyl)phosphotriamide, N,N-dialkylaminopyridine ou encore de type trialkylphosphine. Un exemple tout particulièrement préféré de catalyseurs de dimérisation pour l'obtention des compositions selon l'invention sont les catalyseurs de type trialkylphosphine.

15

20

Selon une variante, il peut être avantageux de chauffer le milieu réactionnel lors de la réaction de formation des composés urétidinediones par voie catalytique. La réaction de dimérisation est alors effectuée par voie catalytique et thermique.

25

30

Certains catalyseurs, tels ceux de type tris-(N,N-dialkyl)phosphotriamide et N,N dialkylaminopyridine, conduisent très majoritairement à la formation spécifique de dimères. Lorsque de tels catalyseurs dits de dimérisation sont utilisés, il peut être avantageux d'ajouter un catalyseur de trimérisation de manière à réaliser conjointement les réactions de dimérisation et de trimérisation (étapes ii-2) et iii) ou bien étapes ii) et iii-2)).

En outre, certains catalyseurs permettent à la fois les réactions de dimérisation et de trimérisation. Un exemple de ces catalyseurs est représenté par ceux de type trialkylphosphine.

L'originalité du procédé catalytique de dimérisation dans la présente invention réside dans le fait que, bien que les réactions de dimérisation catalytiques soient connues en soi, cette dimérisation catalytique est conduite jusqu'à obtenir des taux de transformation des espèces monomères et/ou oligomères de départ  
5 supérieurs à 35 %, avantageusement supérieurs à 40 %, voir encore supérieurs à ces limites.

Cette formation de cycles urétidinediones est notamment réalisée en présence de composés de type trialkylphosphine, tris-(N,N-dialkyl)phosphotriamide, N,N,N',N'-tétra-alkylguanidines.

10 Le catalyseur de cyclotrimérisation peut être tout catalyseur connu à cet effet. On peut citer les amines tertiaires telles que la triéthylamine, les bases de Mannich telles que le tris-(N,N-diméthylaminométhyl)phénol, les hydroxydes ou sels d'acides organiques faibles de tétra-alkylammoniums tels que les tétra-méthyl-,  
15 tétra-éthyl- et tétra-butyl-ammoniums, les hydroxydes et sels d'acides organiques faibles d'hydroxy-alkylammoniums tels que le N,N,N-triméthyl-N-hydroxyéthyl-ammonium carboxylate ou le N,N,N-triméthyl-N-hydroxypropylammonium hydroxyde ; les sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'étain, de zinc ou d'autres  
20 métaux d'acides carboxyliques, tels que l'acide acétique propionique, octanoïque, ou benzoïque ou les carbonates de ces métaux ; les alcoolates ou phénates de métaux alcalins, alcalino-terreux, étain, zinc ou autres métaux ; les alkyl phosphines tertiaires telles que décrites dans US 3,211,703, les composés de métaux lourds tels que l'acétylacétonate de fer décrits dans US 3,135,111, les amines silylées et hexaméthylidisilazane décrites dans EP 89297 ; ou les alcoolates de terres rares  
25 décrits dans FR 99 16 687.

À l'issue de la réaction de cyclotrimérisation, on désactive le catalyseur de cyclotrimérisation par tout moyen connu, notamment par addition d'un poison de catalyseur ou encore par absorption sur une colonne d'alumine.

30 Dans le cas où on effectue l'étape de cyclodimérisation catalytique après la réaction de cyclotrimérisation, il conviendra de s'assurer que le catalyseur de trimérisation est effectivement désactivé.

Lorsque l'on souhaite obtenir une composition polyisocyanate masquée telle que définie ci-dessus, on fait réagir les fonctions isocyanates



présentes dans le milieu réactionnel avec l'agent masquant avant, pendant ou après les étapes décrites ci-dessus.

On préfère toutefois réaliser la réaction de masquage après la réaction de polycondensation et après élimination des isocyanates monomères n'ayant pas réagi.

L'un des nombreux intérêts des compositions polyisocyanates selon l'invention est qu'elles peuvent servir de base à la préparation de polymères et/ou de réticulats et être utilisées notamment comme un des constituants principaux de revêtements en tous genres, tels que vernis et peintures. Dans de telles utilisations, les qualités de dureté des polymères réticulables font partie de celles qui sont recherchées sur le plan technique et fonctionnel.

Le procédé de préparation de polymères comporte les étapes suivantes :

- mettre une composition polyisocyanate selon l'invention en présence d'un coréactif qui contient des dérivés présentant des hydrogènes réactifs sous forme d'alcool, de phénol, de thiol, de certaines amines y compris les anilines ; ces dérivés peuvent avoir des squelettes hydrocarbonés aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, de préférence alcoyles, y compris cycloalcoyles et aralcoyles, aryles, linéaires ou branchés, substitués ou non (ces coréactifs, en général des polyols sont en eux-mêmes connus) et forment après réaction avec les polyisocyanates un réseau ;

- et chauffer le milieu réactionnel ainsi constitué à une température permettant la réticulation des composants.

Avantageusement, la température est au plus égale à environ 300°C, de préférence au moins égale à 60°C, plus préférentiellement au moins égale à 80°C et de préférence au plus égale à 250°C et plus préférentiellement encore à 200°C et ce, pour une durée inférieure ou égale à 15 heures, de préférence à 10 heures, et plus préférentiellement encore à 8 heures. Il est connu de l'homme de métier que plus la température est élevée moins il faut de temps pour réaliser la réticulation par cuisson. Ainsi une cuisson à 300°C ne nécessite que quelques dizaines de secondes voire quelques minutes, alors que qu'une température de 60°C nécessite un temps qui s'exprime en heures.

On peut prévoir d'inclure un solvant organique dans le milieu réactionnel de réticulation. On peut également prévoir une suspension dans l'eau.

Ce solvant optionnel est, de préférence peu polaire, c'est-à-dire dont la constante diélectrique n'est guère supérieure ou égale à 4 ou plus  
5 préférentiellement à 5.

Conformément à l'invention, les solvants peu polaires préférés sont ceux qui sont bien connus de l'homme du métier et en particulier les aromatiques tel que le benzène, les cétones telles que la cyclohexanone, la méthyléthylcétone et l'acétone ; les esters d'alcoyle(s) légers et notamment les esters adipiques ; les  
10 coupes pétrolières du type de celles vendues sous la marque Solvesso®.

Généralement, le solvant est identique au solvant de la composition polyisocyanate ci-dessus.

Les dérivés entrant dans la composition du coréactif sont en général di-, oligo-, ou polyfonctionnels, peuvent être monomères ou issus de di-, d'oligo- ou  
15 poly-mérisation et sont mis en oeuvre pour la préparation de polyuréthannes éventuellement réticulés, leur choix sera dicté par les fonctionnalités attendues pour le polymère dans l'application finale et par leur réactivité.

Notamment lorsque l'on désire avoir des compositions "bi-  
composant" (c'est-à-dire contenant simultanément les deux réactifs : la composition  
20 polyisocyanate ici au moins partiellement masquée selon l'invention et le composé à hydrogène réactif) stables, on préfère éviter d'utiliser des dérivés présentant des hydrogènes réactifs qui catalysent la libération de l'isocyanate masqué. Ainsi, parmi les amines, on préfère n'utiliser que celles qui ne catalysent pas la décomposition ou la transamidation des fonctions isocyanates masquées selon la présente  
25 invention.

Ces coréactifs sont en général bien connus de l'homme de métier.

L'invention concerne donc, également, des compositions de peintures comprenant pour addition successive ou simultanée :

- un polyisocyanate masqué selon l'invention ;
- 30 - un coréactif à hydrogène réactif tel que décrit ci-dessus ;
- d'éventuels catalyseurs en eux-mêmes connus (notamment ceux à base d'étain pour les oximes) ;
- éventuellement au moins un pigment, tel que du bioxyde de titane ;
- éventuellement une phase aqueuse ;

- éventuellement un agent tensio-actif pour maintenir en émulsion ou en suspension les composants constitutifs du mélange ;

- éventuellement un solvant organique ;

- éventuellement un déshydratant.

5 Les catalyseurs sont avantageusement latents, notamment ceux qui ont fait l'objet de brevet et de demande de brevet publié au nom de la demanderesse ou de ses prédécesseurs en droit (société comportant dans son nom « Rhône-Poulenc »).

L'invention concerne aussi les peintures et vernis obtenues par l'utilisation de ces compositions, selon le procédé ci-dessus.

10

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

Abréviations utilisées :

HMDZ : hexaméthylidisilazane

15

HDI : hexaméthylenediisocyanate

AcO n butyle : Acétate de n butyle

Fonction NCO : Fonction NCO

MEKO : Butanone ou Méthyléthylcétoxime

DMP : 3,5 Diméthylpyrazole

20

poly NCO : Polyisocyanate

Di : Dimères

Tri : Trimères

25 Les quantités des différents composants présentés dans la présente description, exemples et revendications sont exprimées en pourcentage en masse, sauf indication contraire.

Les termes « Bis-trimères », « trimères-dimères » et « bis-trimères » correspondent aux oligomères ayant une masse moléculaire de 3 à 6 fois celle des monomères.

30 Les « lourds » correspondent aux oligomères ayant une masse moléculaire égale ou supérieure à 7 fois celle des monomères.

Les exemples 1 et 2 suivants sont représentatifs de polyisocyanates de faible viscosité et à haute fonctionnalité utilisant la tributylphosphine comme catalyseur.

**Exemple 1 :**

Dans un réacteur tricol équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule de charge on ajoute sous azote 310 g de HDI. On dégaze le milieu réactionnel par bullage d'azote pendant 1 heure puis on ajoute 1,18 g de tri-n-butylphosphine sous azote.

Le milieu réactionnel est chauffé à 60 °C environ pendant 10 heures.

Lorsque le taux de transformation en HDI mesuré selon la méthode à la dibutylamine est de 79,2% (soit un taux de transformation en HDI de 63,1% mesuré selon la technique de chromatographie de perméation de gel), on bloque la réaction par addition de un équivalent molaire de tosylate de méthyle par rapport au catalyseur introduit. On laisse le milieu réactionnel sous agitation pendant 2 heures à 80°C.

Le produit est purifié par distillation de l'HDI monomère non transformé, sous vide de 0,4 mbar, à 160°C, sur un appareil à film mince, avec un débit d'environ 200 g/heure. Cette opération est renouvelée une seconde fois pour donner 162 g de produit d'oligomérisation de l'HDI, soit un rendement récupéré de 52 %.

Les caractéristiques du produit sont les suivantes :

Titre NCO du mélange réactionnel : 18,7 %

Viscosité du mélange réactionnel à 25°C : 1043 mPa.s.

Fonctionnalité : 3,5.

La composition du mélange obtenu est présentée dans le tableau ci après.

<b>Composé</b>	<b>% en poids</b>
HDI	1
Urétidinedione de HDI (Dimère de HDI)*	24
Trimère	15
Bis dimère	8
Trimère dimère	10
Tris dimère	4
BisTrimère + Trimère - Dimère - Trimère	12
Lourds	26

Le ratio dimère vrai sur la somme (dimère + trimère vrais ) est de 0,61.

Le ratio C=O Dimère/C=O (Dimère + Trimère) mesuré sur la répartition globale est de 43%.

5

Les composés lourds sont constitués d'enchaînements tels que définis dans l'invention à savoir des enchaînements de séquence Trimère – dimère, Trimère-Trimère –dimère , Trimère - dimère - Trimère, etc.

10

**Exemple 2 :**

On procède comme pour l'exemple précédent sauf que la quantité de tri-n-butylphosphine est de 2,25 g et le taux de transformation en HDI mesuré après chromatographie de perméation de gel est de 85,6 %.

15

La viscosité du milieu réactionnel avant distillation est de 5230 mPa.s à 25°C.

La fonctionnalité est de l'ordre de 5.

La répartition des espèces avant distillation du monomère est la suivante :

<i>Composé</i>	<i>% en poids</i>
HDI	14,4
Urétidinedione de HDI (Dimère de HDI)*	5
Trimère	7
Bis dimère	1,2
Trimère dimère	3,3
Tris dimère	1,1
BisTrimère + Trimère –Dimère - Trimère	6,3
Lourds	61,7

20

Les composés lourds sont constitués d'enchaînements tels que définis dans l'invention à savoir des enchaînements de séquence Trimère – dimère, Trimère-Trimère –dimère, Trimère – dimère - Trimère, etc.

La répartition entre fonctions dimère et trimère est la suivante.

25

	% fonctions C=O trimère	% fonctions C=O dimère	Ratio C=O Dimère / C=O (trimère + dimère)
Répartition globale	69,1%	30,9 %	30,9 %
Lourds	56,2 %	21,7 %	27,9 %
Espèces Bis *	6,9 %	4,2 %	37,9 %
Espèces Vraies**	6 %	5 %	45,3 %

\* En tant qu'espèces Bis on entend le bis dimère et le bis trimère

\*\* En tant qu'espèces vraies on entend le dimère et le cyclotrimère vrais

## REVENDICATIONS

5                   1. Composition polyisocyanate ayant une fonctionnalité moyenne supérieure à 3, avantageusement supérieure à 3,5, de préférence supérieure à 4, obtenue par polycondensation de monomères diisocyanates ou triisocyanates, comportant :

10                   (a) de 0,5 à 30 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) de composés porteurs d'une seule fonction urétidinedione ayant une masse moléculaire au plus égale à deux fois la masse moléculaire moyenne des monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus élevée ;

15                   (b) de 0,5 à 45 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) de composés porteurs d'une seule fonction isocyanurate et de masse moléculaire au plus égale à trois fois la masse moléculaire moyenne desdits monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus élevée ; le rapport molaire de (a)/(b) étant compris entre 0,02 et 2, avantageusement entre 0,2 et 1,8, de préférence inférieur ou égal à 1,6,

20                   (c) au moins 40 % en masse par rapport à la masse totale des composants a), b) et c) d'un mélange de composés polyisocyanates présentant une masse moléculaire au moins égale à trois fois la masse moléculaire moyenne des monomères isocyanates ayant la masse moléculaire la plus petite et porteurs d'au moins deux fonctions isocyanates, et ledit mélange comportant :

25                   (i) des composés porteurs d'au moins deux fonctions isocyanurates, (ii) des composés porteurs d'au moins deux fonctions urétidinediones,

30                   (iii) des composés porteurs d'au moins une fonction isocyanurate et d'au moins une fonction urétidinedione, présentant une masse moléculaire supérieure à trois fois la masse moléculaire la plus élevée des composés isocyanates monomères ci-dessus ;

ledit mélange présentant un rapport fonctions carbonyles appartenant à un cycle urétidinedione/fonctions carbonyles appartenant à un cycle isocyanurate + fonctions carbonyles appartenant à un cycle urétidinedione au moins égal à 1,0

d) de 0 à 25 % en masse par rapport à la masse des composants a), b), c), d) et e) de composés porteurs d'au moins une fonction isocyanate, différents de a), b) et c) ; et

5 e) de 0 à 10 % en masse par rapport à la masse des composants a), b), c), d) et e) d'impuretés.

10 2. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte de 1 à 30 % en masse du composant (a) par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c).

3. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte de 5 à 40 % en masse du composant (b) par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c).

15 4. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant c) représente au moins 45 %, avantageusement au moins 50 % en masse par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c).

20 5. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant d) représente au plus 10 % en masse par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c) + d) + e).

25 6. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant e) représente au plus 5 % en masse par rapport à la masse totale des composants a) + b) + c) + d) + e).

30 7. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant e) consiste en résidus de catalyseur de polycondensation et/ou en sous-produits de polycondensation des monomères isocyanates de départ.

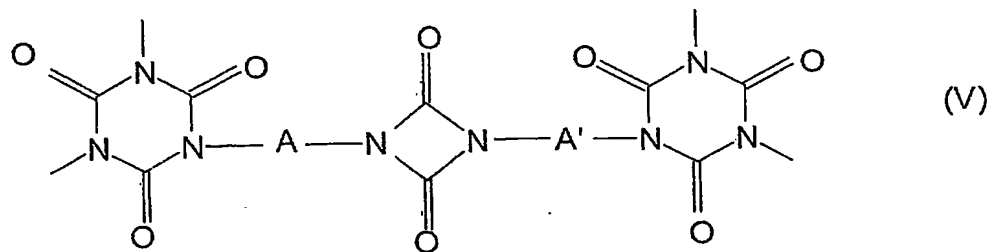
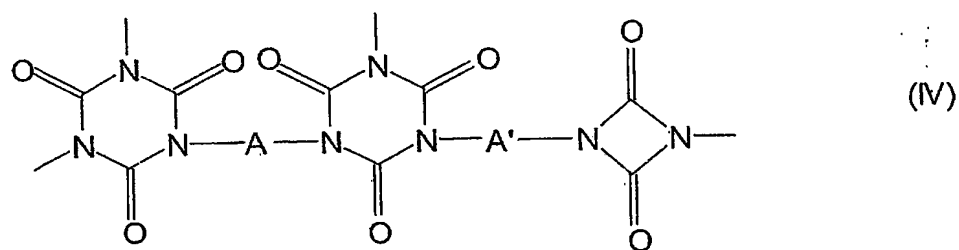
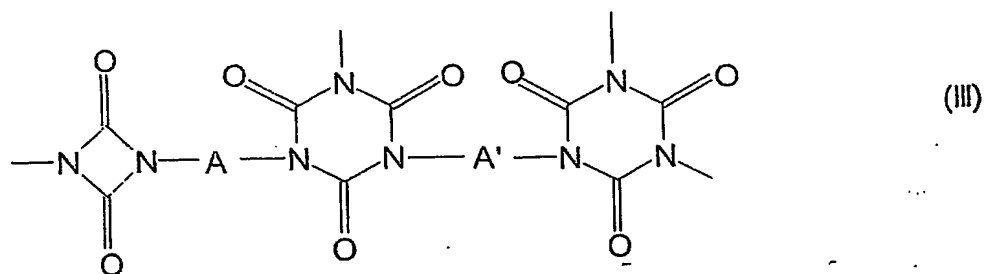
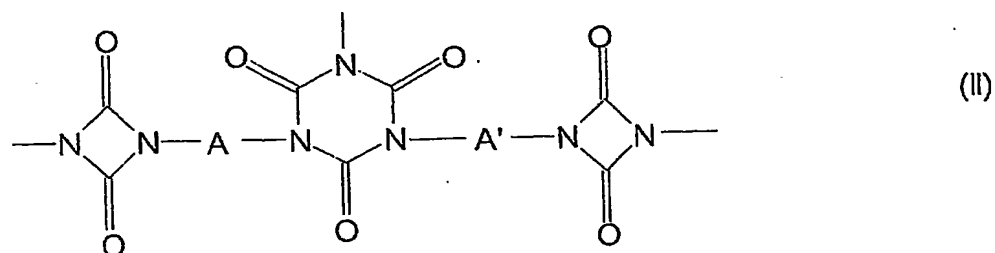
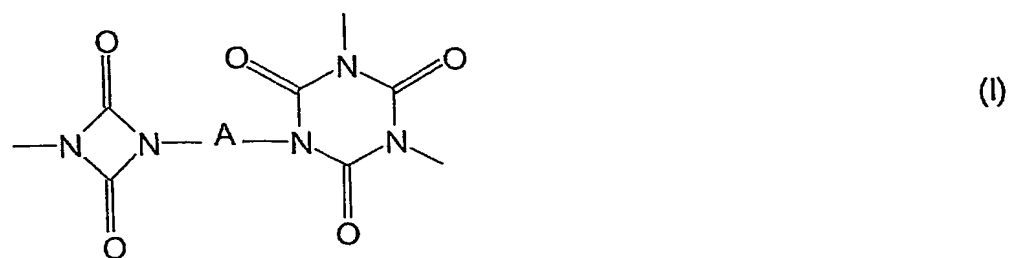


8. Composition polyisocyanate selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant d) comprend ledit ou lesdits monomères isocyanates résiduels.

5 9. Composition polyisocyanate selon la revendication 8, caractérisée en ce que ledit ou lesdits monomères isocyanates représentent au moins 2 %, avantageusement au plus 1 %, en masse de la masse des composants a) + b) + c) + d) + e).

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre une quantité d'au plus 200 %, avantageusement au plus 100 % en masse de a) + b) + c) + d) + e), de préférence au plus 50 % un solvant organique ou mélange de solvants organiques liquide à température ambiante, ne comportant pas de fonction isocyanate, ne  
15 comportant pas de fonction susceptible de réagir avec la fonction isocyanate, ayant un point d'ébullition d'au plus 200 °C et étant miscible avec les composants a), b), c), d) et e).

20 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les composés comportant au moins un cycle urétidinedione et au moins un cycle isocyanurate comprennent un groupe choisi parmi les formules (I) à (V) suivantes et leurs mélanges :



dans lesquels A et A' identiques ou différents représentent les restes d'un composé isocyanate monomère après enlèvement de deux fonctions isocyanates.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte de 1 à 100 %, avantageusement de 10 à 100 % des groupes NCO présents dans la composition masqués à l'aide  
5 d'un agent masquant.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent masquant est un agent masquant monofonctionnel choisi parmi les dérivés de l'hydroxylamine, les oximes, les dérivés des phénols, les dérivés des amides, les  
10 malonates, les cétoesters, les hydroxamates et les composés hétérocycliques azotés.

14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'agent masquant est la méthyléthylcétoxime ou le pyruvate oxime de méthyle.

15. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent masquant est choisi parmi les groupes pyrrolyle, 2H-pyrrolyle, imidazolyle, pyrimidinyle, pyridazinyle, pyrazinyle, pyrimidinyle, pyridazinyle, indolizinyle, iso-indolyle, indolyle, indolyle, indozolyle, purinyle, quinolizinyle, isoquinolyle,  
20 pyrazolidinyle, imidazolidinyle et triazolyle.

16. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate selon l'une des revendications 1 à 15 comprenant les étapes suivantes :

i) on prépare un milieu réactionnel de départ comprenant le(s)  
25 isocyanate(s) monomère(s) de départ, et éventuellement d'autres monomères réactifs avec la fonction isocyanate ;

ii) on fait réagir le milieu réactionnel de départ en présence d'un catalyseur de dimérisation, éventuellement en chauffant le milieu réactionnel à une température d'au moins 40°C ;

30 iii) on fait réagir le produit réactionnel de l'étape i) contenant des monomères n'ayant pas réagi avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation, dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

iv) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

v) éventuellement, on fait réagir le milieu réactionnel avec un agent masquant avant, pendant, ou après les étapes i) à iv) ;

5 ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue l'étape ii) jusqu'à un taux de transformation d'au moins 35 %, avantageusement d'au moins 40 % des monomères isocyanates présents dans le milieu réactionnel initial.

17. Procédé de préparation d'une composition polyisocyanate selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comprenant les étapes suivantes :

10 i) on prépare un milieu réactionnel de départ comprenant le(s) isocyanate(s) monomère(s) de départ, et éventuellement d'autres monomères réactifs avec la fonction isocyanate ;

ii) on fait réagir les monomères de départ, avec un catalyseur de (cyclo)trimérisation dans les conditions de (cyclo)trimérisation ;

15 iii) on fait réagir le milieu réactionnel de départ en présence d'un catalyseur de dimérisation, éventuellement en chauffant le milieu réactionnel à une température d'au moins 40°C ;

iv) on élimine du produit réactionnel de l'étape ii) les monomères de départ n'ayant pas réagi ;

20 v) éventuellement, on fait réagir le milieu réactionnel avec un agent masquant avant, pendant, ou après les étapes i) à iv) ;

ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on effectue l'étape iii) jusqu'à un taux de transformation d'au moins 35 %, avantageusement d'au moins 40 % des monomères isocyanates présents dans le milieu réactionnel initial.

25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que le catalyseur de dimérisation est choisi parmi les composés de type tris-(N,N-dialkyl)phosphotriamide, N,N-dialkylaminopyridine ou encore de type trialkylphosphine.

30 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le catalyseur de dimérisation est choisi parmi les composés de type trialkylphosphine.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que le catalyseur de trimérisation est choisi parmi les composés de type trialkylphosphine.

5 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la réalisation d'un revêtement, caractérisé par le fait qu'elle comporte en outre pour addition successive ou simultanée un coréactif à hydrogène réactif.

10 22. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la préparation d'un revêtement, notamment une peinture.

23. Procédé de préparation de polymères caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes :

15 - mettre une composition polyisocyanate telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15 en présence d'un coréactif qui contient des dérivés présentant des hydrogènes réactifs ;

et

20 - chauffer le milieu réactionnel ainsi constitué à une température permettant la réticulation des composants.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**